

大成建設株式会社・技術本部 正会員 ○松山明人

同上 正会員 早坂宏江

同上 正会員 檜垣貴司

1.はじめに

これまで行った一連の実験および報告で、水銀汚染土壤を加熱浄化促進には、鉄の塩化物が有効であることを述べた。しかし、塩化鉄添加による処理法では加熱除去された水銀が、塩化第二水銀 ($HgCl_2$)となってしまうため回収処理システムが別途必要になる。また、本処理方法では、鉄の塩化物を添加するので加熱処理時には塩素成分が共存している、したがって加熱温度によっては、土壤中の有機成分などとの反応によるダイオキシンなどの有害物質の生成も考慮する必要がある。そこでここでは、添加加熱することによって汚染土壤中の水銀を簡単に除去・回収でき、かつ塩素成分を含まない反応促進添加剤の選定を行うことによって、さらに発展させた処理方法を検討してみたので報告する。

2.実験方法

2-1 (加熱実験系)

一連の研究で用いた、横置き型加熱実験系と同一のものを用いた。運転条件は、加熱温度を200°C、300°Cの2段階とし、加熱反応時間は1時間で統一した。その他装置内圧力および空気流量については前報（その2）と同一条件とした。

2-2 (供試土壤)

基礎的な知見を得るために供試土壤としては、自然界に存在する砂や土壤ではなく、試薬水準の石英砂 (α - SiO_2 Merck社製 Lot・NO 848TA494436) を実験に用いた。

2-3 (試薬)

模擬汚染土壤作成には、赤色硫化水銀 (α -HgS) を用いた。

添加剤実験に用いた試薬を、表-1に示す。試薬は関東化学製特級を用いた。鉱物については標準鉱物入手して、瑪瑙製の乳鉢を用いて粉碎後、実験に供した。

表-1 各種反応促進添加剤

添加剤名称	添加剤選定実験		硫化鉄化合物種別添加実験	
	薬酸鉄	$Fe_2C_2O_4$	硫化第一鉄 (FeS)	硫化第一鉄 (FeS 硫化水素発生用)
	炭酸鉄	$FeCO_3$	硫化第一鉄 (FeS 硫化水素発生用)	硫化第一鉄 (FeS ピロータイト,鉱物)
	硫酸第一鉄	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	硫化第一鉄 (FeS ピロータイト,鉱物)	二硫化鉄 (FeS ₂ ,パイライト,鉱物)
	硫酸第二鉄	$Fe_2(SO_4)_3$		
	硝酸鉄	$Fe(NO_3)_2$		
	硫化第一鉄	FeS		

2-4 (反応系) 模擬汚染土壤+添加剤系

石英砂5gに、赤色硫化水銀 (α -HgS) を0.012g正確にはかりとり、ビーカー内で混合し模擬汚染土壤を作成した。(2.000mg-Hg/Kg乾土) その後、反応添加剤として表-1にある各種化合物を、模擬汚染土壤中に含有される水銀のmol量(5×10^{-5} mol)に合わせ、各鉄化合物を鉄として10倍量を添加した。

2-5 (水銀定量方法)

前報（その2）の中で、述べた定量方法と同一である。すなはち、加熱前後試料の一定量 (0.2~0.5g)を採取の後、酸による加熱分解を行う。分解後、蒸留水を加え50mlとし、溶液から一定量を分取して塩化第一スズ溶液を加え、水銀を還元化させ、冷原子吸光分析装置を用いて総水銀濃度を測定した。

キーワード 硫化水銀 鉄化合物 加熱処理

連絡先 〒169 東京都新宿区百人町3-25-1サンケンビル TEL. 03-5386-7568 FAX 03-5386-7578

3. 結果及び考察

3-1 添加剤選定実験

表-1にある鉄化合物を添加した模擬汚染土壌を、加熱した場合の実験結果を図-1.2に示す。なお比較のため塩化第一鉄(FeCl_2 以降塩化鉄と呼ぶ)を用いた場合の結果も併せて示した。この結果を見ると、塩化鉄および硫化第一鉄(以降硫化鉄と呼ぶ)の添加効果が大きいことがわかる。200℃加熱では、全体として大きな添加剤による水銀の除去効果は認められないが、塩化鉄および硫化鉄のみが約40~50%程度の除去率を示した。300℃加熱では、加熱時間1時間で塩化鉄・硫化鉄双方ともほぼ99.9%が除去された。文献より硫化鉄は二価鉄および硫黄の化合物であり、湿った空气中では容易に酸化されて硫黄を遊離する。また空气中で加熱した場合には、加熱温度約200℃程度から加熱酸化が始まり、二価の鉄と三価の鉄が共存する不定比化合物の四三酸化鉄(Fe_3O_4)に変性するとされている²⁾。このことは、硫化鉄を土壌に添加し加熱すれば、硫化鉄は酸化され酸化還元反応が土壌中で起きる可能性が大きいことを示唆している。したがって水銀の加熱除去効果が、硫化鉄の加熱変性に起因する酸化還元反応に大きく影響されるとするならば、加熱温度の変化により除去率も大きく変動するものと考えられる。

3-2 硫化鉄化合物種別添加実験

表-1にある鉄の硫化物を主体として、種別の添加効果を把握するため、300℃で1時間加熱した場合の基礎加熱実験を行った。その結果を図-3に示す。図-3を見ると全般として、鉄の硫化物であれば、かなり高い水銀除去率を得ることができる。硫化鉄は純度の異なる3種類を用いたが、どれも大きな差はない、たとへ鉱物であっても十分な除去率を得ることができた。本実験は鉄の硫化物の種類としては、硫化鉄および二硫化鉄の2種類であるが、この2種類を比較すると硫化鉄が二硫化鉄に比べ数%程度良い除去率を示した。この理由としては、二硫化鉄が硫化鉄に比べ加熱に対して安定性が大きく、加熱変性が起こりにくいためであろうと考えられる。一般に、二硫化鉄は硫化鉄などと比べ加熱に対して安定であるとされており空气中で加熱した場合、二酸化硫黄および酸化鉄になるとされている²⁾。

まとめ

塩化鉄と同等の反応促進添加剤として、鉄の硫化物が有効であるという知見を得ることができた。中でも硫化鉄が最も加熱除去促進に対して有効であり、その純度によって添加効果が大きく変動することはなかった。また硫化鉄添加による加熱除去効果は、塩化鉄添加と同様に加熱処理温度に大きく影響され、今回の実験では200℃加熱よりも300℃加熱の方がより効果が大きいことが確認された。また、硫化鉄は加熱により二価の鉄化合物から、二価および三価の鉄が共存する不定比化合物に加熱変性することが知られている。したがって、硫化鉄を用いた本加熱除去反応は塩化鉄添加と同様に、加熱状態における土壌中の酸化還元反応が重要な意味を持つと考えられる。

参考文献 1) 平岡正勝: 廃棄物におけるダイオキシン類の生成と制御, 廃棄物学会誌, vol1, pp20-37, (1991)

2) 化学大辞典編集委員会: 化学大辞典, pp666-667, (1964)

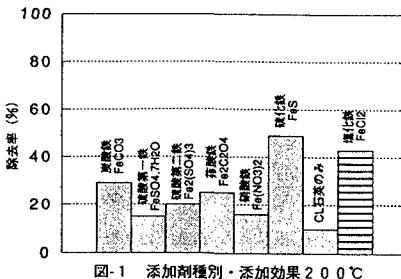


図-1 添加剤種別・添加効果 200°C

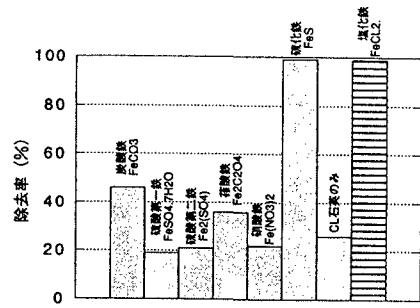


図-2 添加剤種別・添加効果 300°C

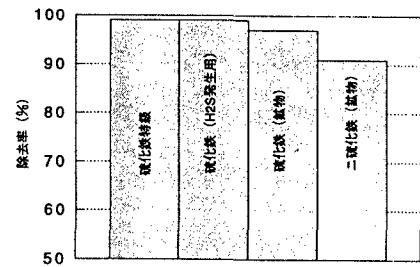


図-3 硫化鉄種別・添加効果 300°C